

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-008252

[ST.10/C]:

[JP2001-008252]

出 願 人

Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 2月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3009066

【書類名】	特許願
【整理番号】	20000673
【提出日】	平成13年 1月16日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C07C 51/58
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
【氏名】	岡添 隆
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
【氏名】	渡邊 邦夫
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
【氏名】	立松 伸
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
【氏名】	室伏 英伸
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
【氏名】	佐藤 正邦
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
【氏名】	伊藤 昌宏

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 築瀬 互

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 鈴木 泰弘

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

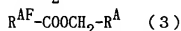
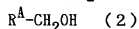
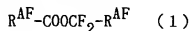
【ブルーの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素エステル、含フッ素アシルフルオリドおよび含フッ素ビニルエーテルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記含フッ素エステル（１）と下記化合物（２）とを任意のモル比で反応させてエステル交換反応を行うことにより、下記化合物（３）を得るエステル交換工程を行い、次に、前記化合物（３）をフッ素化することにより、前記エステル交換反応前のモル数以上の下記含フッ素エステル（１）を得るフッ素化工程を行うことを特徴とする含フッ素エステルの製造方法。



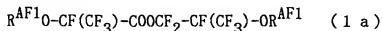
〔式中、 R^A は１価有機基、 R^{AF} は前記 R^A と同一の基、または前記 R^A がフッ素化された１価有機基、をそれぞれ示す。〕

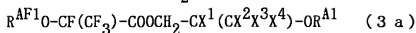
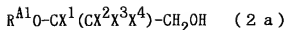
【請求項 2】 前記エステル交換工程において、前記含フッ素エステル（１）に対して、２倍モル以下の前記化合物（２）を反応させてエステル交換反応を行う請求項 1 記載の含フッ素エステルの製造方法。

【請求項 3】 前記フッ素化工程において、液相中にフッ素ガスを導入することにより前記化合物（３）のフッ素化を行う請求項 1 または 2 記載の含フッ素エステルの製造方法。

【請求項 4】 前記エステル交換工程における前記化合物（２）と反応させる前記含フッ素エステル（１）として、前記フッ素化工程で得られる前記含フッ素エステル（１）を用いることにより、前記含フッ素エステル（１）を連続的に得る請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の含フッ素エステルの製造方法。

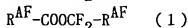
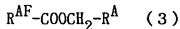
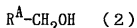
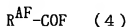
【請求項 5】 前記含フッ素エステル（１）が下記化合物（１ a）であり、前記化合物（２）が下記化合物（２ a）であり、さらに、前記化合物（３）が下記化合物（３ a）である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の含フッ素エステルの製造方法。





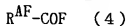
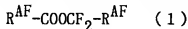
[式中、 R^{A1} は1価有機基、 R^{AF1} は前記 R^{A1} と同一の基、または前記 R^{A1} がフッ素化された1価有機基を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、同一でも異なっていてよく、それぞれ水素原子またはフッ素原子を示す。]

【請求項6】 下記含フッ素アシルフルオリド(4)と下記化合物(2)とを反応させて得られる下記化合物(3)を液相中でフッ素化して下記含フッ素エステル(1)を得る工程を実施し、該工程で得られた該含フッ素エステル(1)を前記エステル交換工程における含フッ素エステル(1)として用いる請求項1～3のいずれか一項に記載の含フッ素エステルの製造方法。



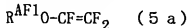
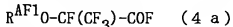
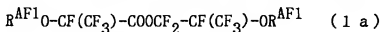
[式中、 R^A および R^{AF} は、それぞれ前記 R^A および R^{AF} と同義である。]

【請求項7】 請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法におけるフッ素化工程で得られる下記含フッ素エステル(1)のエステル結合を分解させることにより、下記含フッ素アシルフルオリド(4)を得ることを特徴とする含フッ素アシルフルオリドの製造方法。



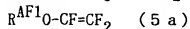
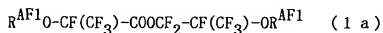
[式中、 R^{AF} は前記 R^{AF} と同義である。]

【請求項8】 請求項5記載の製造方法におけるフッ素化工程で得られる下記化合物(1a)のエステル結合を分解させることにより、下記化合物(4a)を得て、該化合物(4a)を熱分解させることにより、下記含フッ素ビニルエーテル(5a)を得ることを特徴とする含フッ素ビニルエーテルの製造方法。



[式中、 R^{AF1} は前記 R^{AF1} と同義である。]

【請求項9】 請求項5記載の製造方法におけるフッ素化工程で得られる下記化合物(1a)を250℃以上で熱分解させることにより、下記含フッ素ビニルエーテル(5a)を得ることを特徴とする含フッ素ビニルエーテルの製造方法。



[式中、 R^{AF1} は前記 R^{AF1} と同義である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

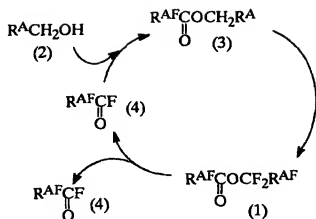
本発明は、含フッ素エステル(1)の製造方法、および該含フッ素エステルを用いる含フッ素アシルフルオリドおよび含フッ素ビニルエーテルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

含フッ素エステル(1)は、含フッ素アシルフルオリドや含フッ素ビニルエーテル等の合成中間体として有用な化合物である。該化合物の製造方法として、本出願人らは、含フッ素アシルフルオリド(4)と水酸基を有する化合物(2)とを反応させて得られるエステル化合物(3)をフッ素化して、含フッ素エステル(1)を得る方法や、該含フッ素エステル(1)のエステル結合を分解させて含フッ素アシルフルオリド(4)を得て、これを、水酸基を有する前記化合物(2)と反応させることにより、含フッ素エステル(1)を連続的に得る方法(連続プロセス)を提供している(国際公開00/56694号公報)。

【化1】



【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記製造方法は含フッ素エステル（１）を得るまでに多くの工程を有する問題点があった。含フッ素エステル（１）をより効率的に大量に入手する方法としては、分子の両末端に同一の基（ R^{AF} ）を有する含フッ素エステル（１）をまず合成する必要がある。そして、該化合物のエステル結合を分解して２倍モルの含フッ素アシルフルオリド（４）を得て、これの一部または全部を再び水酸基を有する化合物（２）とエステル化反応させ、つぎにフッ素化して含フッ素エステル（１）を得る一連の工程を１サイクルとし、該サイクルを複数回連続することにより含フッ素エステル（１）を連続的に製造しなければならない。しかし、該方法においては、含フッ素エステル（１）を出発物質として再び含フッ素エステル（１）を製造する迄には、３工程が必要であった。また、フッ素化工程において、フッ素化反応が十分に進行しなかった場合には、部分フッ素化化合物を分離した後につぎのエステル分解工程を行う必要があった。

【0004】

本発明は、上記方法よりも少ない工程で効率的に含フッ素エステル（１）を大量に製造できる方法の提供を目的としてなされたものである。本発明は、また、かかる方法により得られた含フッ素エステル（１）を利用した、含フッ素アシル

フルオリド(4)および含フッ素ビニルエーテル(5a)の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

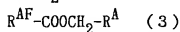
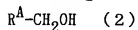
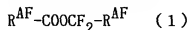
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、含フッ素エステル(1)のエステル交換工程と、フッ素化工程を組み合わせることにより、上記目的を達成して2工程で含フッ素エステルが量産できることを見出した。また、含フッ素アシルフルオリドや含フッ素ビニルエーテルを製造するにあたり、該方法により製造された含フッ素エステルを用いることができることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明の含フッ素エステル(1)の製造方法は、下記含フッ素エステル(1)と下記化合物(2)とを任意のモル比で反応させてエステル交換反応を行うことにより、下記化合物(3)を得るエステル交換工程を行い、次に、前記化合物(3)をフッ素化することにより、前記エステル交換反応前のモル数以上の下記含フッ素エステル(1)を得るフッ素化工程を行うことを特徴とする。



[式中、 R^A は1価有機基、 R^{AF} は前記 R^A と同一の基、または前記 R^A がフッ素化された1価有機基、をそれぞれ示す。]

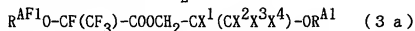
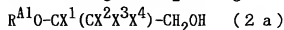
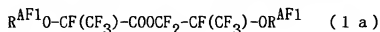
【0007】

本発明においては、前記エステル交換工程における前記化合物(2)と反応させる前記含フッ素エステル(1)として、前記フッ素化工程で得られる前記含フッ素エステル(1)を用いることにより、前記含フッ素エステル(1)を連続的に得ることが好ましい。この場合において、フッ素化工程で得られる含フッ素エステル(1)の少なくとも一部を、エステル交換工程における化合物(2)と反応させる含フッ素エステル(1)の少なくとも一部として用いることができる。

【0008】

本発明においては、また、前記含フッ素エステル(1)が下記化合物(1a)

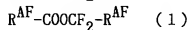
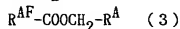
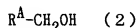
であり、前記化合物(2)が下記化合物(2a)であり、さらに、前記化合物(3)が下記化合物(3a)であることが好ましい。



[式中、 R^{A1} は1価有機基、 R^{AF1} は前記 R^{A1} と同一の基、または前記 R^{A1} がフッ素化された1価有機基を示し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、同一でも異なっていてよく、それぞれ水素原子またはフッ素原子を示す。]

【0009】

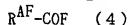
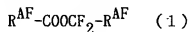
なお、前記エステル交換工程における含フッ素エステル(1)としては、下記含フッ素アシルフルオリド(4)と下記化合物(2)とを反応させて得られる下記化合物(3)を液相中でフッ素化する工程により得られる含フッ素エステル(1)を用いることが好ましい。



[式中、 R^A および R^{AF} は、それぞれ前記 R^A および R^{AF} と同義である。]

【0010】

本発明はまた、上記製造方法におけるフッ素化工程で得られる下記含フッ素エステル(1)のエステル結合を分解させることにより、下記含フッ素アシルフルオリド(4)を得ることを特徴とする含フッ素アシルフルオリドの製造方法を提供するものである。

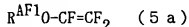
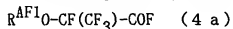
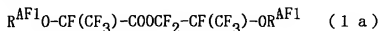


[式中、 R^{AF} は前記 R^{AF} と同義である。]

【0011】

本発明はさらに、上記製造方法におけるフッ素化工程で得られる下記化合物(1a)のエステル結合を分解させることにより、下記化合物(4a)を得て、該

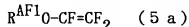
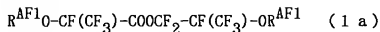
化合物(4a)を熱分解させることにより、下記含フッ素ビニルエーテル(5a)を得ることを特徴とする含フッ素ビニルエーテルの製造方法を提供するものである。



[式中、 R^{AF1} は前記 R^{AF1} と同義である。]

【0012】

本発明はまた、上記製造方法におけるフッ素化工程で得られる下記化合物(1a)を250℃以上で熱分解させることにより、下記含フッ素ビニルエーテル(5a)を得ることを特徴とする含フッ素ビニルエーテルの製造方法を提供するものである。



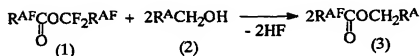
[式中、 R^{AF1} は前記 R^{AF1} と同義である。]

【0013】

【発明の実施の形態】

含フッ素エステル(1)に対して2倍モルの化合物(2)を反応させてエステル交換反応を行う典型的なエステル交換反応は、以下の化学反応式で示される。

【化2】



[式中、 R^A および R^{AF} は、上記 R^A および R^{AF} と同義である。]

上式の反応は、理論的にはつぎの機構で進行すると考えられる。まず、含フッ素エステル(1)に対して等モルの化合物(2)が反応してエステル交換することにより等モルの化合物(3)とともに、等モルの含フッ素アシルフルオリド(4)が生成し、この含フッ素アシルフルオリド(4)はさらに等モルの化合物(2)と反応して等モルの化合物(3)が生成する。すなわち、含フッ素エステル

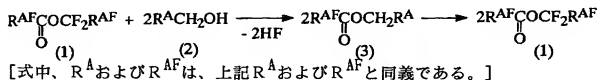
(1) に対して 2 倍モルの化合物 (2) が反応することにより、2 倍モルの化合物 (3) が生成する。

【0014】

さらに、2 倍モルの化合物 (3) をフッ素化することにより 2 倍モルの含フッ素エステル (1) が得られる。この一連の反応をまとめて以下の反応式に示す。すなわち、含フッ素エステル (1) に対して 2 倍モルの化合物 (2) を用いて、エステル交換反応、次いでフッ素化反応を行った場合には、理論的には含フッ素エステル (1) のモル数が 2 倍に増加する。

【0015】

【化 3】



【0016】

上記の反応機構を参照しつつ、以下、本発明の含フッ素エステルの製造方法、含フッ素アシルフルオリド、および含フッ素ビニルエーテルについて詳しく説明する。まず、本発明における上記化合物 (1) ~ (4) および化合物 (1a) ~ (5a) について説明する。

【0017】

本発明の化合物における R^{A} および R^{A1} は 1 価有機基である。本発明において、「有機基」とは炭素原子を 1 個以上含む基をいい、有機基は、直鎖構造、分岐構造、環構造のいずれを有するものであってもよい。

【0018】

R^{A} および R^{A1} は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価有機基が好ましい。1 価有機基としては、1 価炭化水素基、ハロゲン 1 価炭化水素基、ヘテロ原子含有 1 価炭化水素基、ハロゲン (ヘテロ原子含有 1 価炭化水素) 基が好ましい。これらの基における 1 価炭化水素基としては、1 価脂肪族炭化水素基が好ましい。1 価脂肪族炭化水素基中には、不飽和結合が存在していてもよい。1 価有機基としては、1 価飽和炭化水素基、部分ハロゲン 1 価飽和炭化水素基、エーテル性酸素原子含有 1 価

飽和炭化水素基、または部分ハロゲン（エーテル性酸素原子含有 1 価飽和炭化水素）基がより好ましい。なお、「飽和」基とは炭素-炭素結合が単結合のみからなる基をいい、「ヘテロ原子含有」基とは、基中に酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子等のヘテロ原子を含む基をいう。ヘテロ原子としては、エーテル性酸素原子（-O-）、=O 等が好ましく、なかでもエーテル性酸素原子が特に好ましい。

【0019】

1 価飽和炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、3～6 員環のシクロアルキル基、または該シクロアルキル基の水素原子の 1 個以上がアルキル基で置換された基が好ましい。シクロアルキルアルキル基としては、炭素数が 1～3 であるアルキル基の水素原子の 1 個が前記シクロアルキル基で置換された基が好ましい。

【0020】

ハロゲン 1 価飽和炭化水素基としては、上記 1 価飽和炭化水素基の水素原子の 1 個以上がハロゲン化された基が挙げられ、フルオロアルキル基またはフルオロ（部分クロロアルキル）基が好ましい。エーテル性酸素原子含有 1 価飽和炭化水素基としては、アルコキシアルキル基またはアルコキシル基が特に好ましい。

【0021】

ハロゲン（エーテル性酸素原子含有 1 価飽和炭化水素）基としては、上記エーテル性酸素原子含有 1 価飽和炭化水素基の水素原子の 1 個以上がハロゲン化された基が挙げられ、フルオロアルコキシル基、フルオロアルコキシアルキル基、クロロアルコキシル基、クロロアルコキシアルキル基、フルオロ（部分クロロアルコキシル）基、フルオロ（部分クロロアルコキシアルキル）基が好ましい。

【0022】

R^A および R^{A1} は、化合物（2）の入手しやすさ、および経済性の点から、フッ素原子を含まない 1 価有機基であり、かつ液相中でフッ素と反応させることによりフッ素化されうる基が好ましく、該基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、部分クロロアルキル基、部分クロロアルコキシ基、部

分クロロアルコシアルキル基が特に好ましい。

[0 0 2 3]

上記化合物における R^{AF} は、 R^A と同一の基、または R^A がフッ素化された 1 価有機基であり、 R^{AF1} は、 R^{A1} と同一の基、または R^{A1} がフッ素化された 1 価有機基である。本発明において、「フッ素化」とは、フッ素原子を導入する反応をいう。本発明におけるフッ素化は、通常、炭素原子に結合した水素原子をフッ素原子に置換する反応であるが、炭素-炭素不飽和二重結合 ($-CH=CH-$) が存在する場合は、水素原子がフッ素原子に置換する反応と付加反応とがおり $-CF_2CF_2-$ が生じる。また、有機基中に炭素-炭素不飽和三重結合 ($-C\equiv C-$) が存在する場合も付加反応がおり $-CF_2CF_2-$ および/または $-CF=CF-$ が生じる。 R^A および R^{A1} がフッ素化されない基であったり、フッ素化されうる基であったとしてもフッ素化されなかった場合には、 R^{AF} および R^{AF1} は、それぞれ R^A および R^{A1} と同一の基である。例えば、 R^A および R^{A1} が、ペルハロゲノ 1 価飽和炭化水素基やペルハロゲノ (エーテル性酸素原子含有 1 価飽和炭化水素) 基である場合は、これらの基におけるハロゲン原子は、液相中でフッ素と反応させても変化をしないため、 R^{AF} および R^{AF1} は、それぞれ上記 R^A および R^{A1} と同一の基となる。

[0 0 2 4]

R^{AF} および R^{AF1} は、後述する連続プロセスを実施できることから、フッ素化反応によって変化しない基であることが好ましい。このような基としては、ペルフルオロ 1 価飽和炭化水素基、ペルフルオロ (部分クロロ 1 価飽和炭化水素) 基、ペルフルオロ (エーテル性酸素原子含有 1 価飽和炭化水素) 基、またはペルフルオロ [部分ハロゲノ (エーテル性酸素原子含有 1 価飽和炭化水素)] 基が好ましく、特に、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロ (部分クロロアルキル) 基、ペルフルオロアルコキシ基、ペルフルオロ (部分クロロアルコキシ) 基、ペルフルオロアルコシアルキル基、ペルフルオロ (部分クロロアルコシアルキル) 基が好ましい。

[0 0 2 5]

化合物 (2 a) よび化合物 (3 a) における $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ水素原子ま

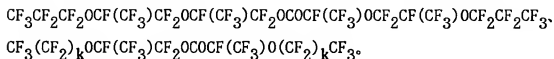
たはフッ素原子であるが、化合物(2a)の入手しやすさの観点から、 $X^1 \sim X^4$ は全て水素原子であるのが好ましい。

【0026】

なお、上述した基において、「ハロゲノ」基とは、炭素原子に結合した水素原子の1個以上がハロゲン原子で置換された基をいい、「ベルハロゲノ」基とは、炭素原子に結合した水素原子の実質的に全てがハロゲン原子で置換された基をいい、「部分ハロゲノ」基とは、炭素原子に結合した水素原子の一部がハロゲン原子で置換された基をいう。この場合において、ハロゲン原子が例えばフッ素原子である場合は、「ベルフルオロ」、「部分フルオロ」等のように記載する。なお、「ベルハロゲノ」基および「部分ハロゲノ」基は、ハロゲン原子を1種のみ含むものであっても2種以上含むものであってもよい。「ベルハロゲノ」基としては、炭素原子に結合した水素原子の全部がハロゲン原子に置換された基が好ましいが、非置換の水素原子が残っている場合であっても、基としての性質が「ベルハロゲノ」基と実質的に同等である場合には、本発明においては、「ベルハロゲノ」基の概念に含める。

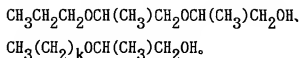
【0027】

含フッ素エステル(1)および化合物(1a)の具体例としては、下式で表される化合物が挙げられる。なお、式中のkは0~9の整数を示す。



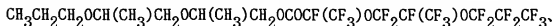
【0028】

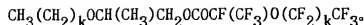
化合物(2)および化合物(2a)の具体例としては、下式で表される化合物が挙げられる。なお、式中のkは0~9の整数を示す。



【0029】

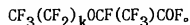
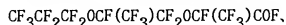
化合物(3)および化合物(3a)の具体例としては、下式で表される化合物が挙げられる。なお、式中のkは0~9の整数を示す。





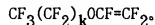
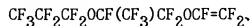
【0030】

含フッ素アシルフルオリド（４）および化合物（４a）の具体例としては、下式で表される化合物が挙げられる。なお、式中のkは0～9の整数を示す。



【0031】

含フッ素ビニルエーテル（５a）の具体例としては、下式で表される化合物が挙げられる。なお、式中のkは0～9の整数を示す。



【0032】

次に、本発明の含フッ素エステルの製造方法について各工程ごとに説明する。なお、含フッ素エステル（１）、化合物（２）および化合物（３）について適用される条件等は、それぞれ化合物（１a）、化合物（２a）および化合物（３a）についても同様に適用される。

【0033】

本発明におけるエステル交換工程は、含フッ素エステル（１）と化合物（２）とを任意のモル比で反応させてエステル交換反応を行うことにより、化合物（３）を得る工程である。

【0034】

エステル交換工程において、含フッ素エステル（１）に反応させる化合物（２）の割合（モル比）は特に限定されず、任意である。しかし、化合物（２）のモル比が２倍モルを超えると、エステル交換反応の生成物中に未反応の化合物（２）が残存する。未反応の化合物（２）の存在は、フッ素化工程において望ましくない反応をひきおこす原因になるため、未反応の化合物（２）は次のフッ素化工程前に分離する手間が必要になる。また化合物（２）を２倍モル超で反応させても、化学量論的には、含フッ素エステル（１）に対して２倍モル以上の化合物（３）を得ることはできない。したがって、含フッ素エステル（１）に反応させる

化合物（２）の割合は含フッ素エステル（１）に対して２倍モル以下とするのが好ましい。

【 0 0 3 5 】

また、含フッ素エステル（１）に反応させる化合物（２）のモル比が少なすぎると、生成物中に未反応の含フッ素エステル（１）が残ったり、目的外の化合物である含フッ素アシルフルオリド（４）が生成物になる原因になるために、製造効率が悪く、また、含フッ素アシルフルオリド（４）の生成は目的とする化合物（３）の生成量が減る原因になりうるため好ましくない。以上のことから含フッ素エステル（１）に反応させる化合物（２）の割合は、含フッ素エステル（１）に対して１倍モル超～２倍モルとするのが好ましく、１．５倍モル～２倍モルとするのが好ましく、とりわけ２倍モルとするのが好ましい。

【 0 0 3 6 】

エステル交換工程で用いられる含フッ素エステル（１）、化合物（２）、化合物（３）としては、それぞれ、化合物（１ a）、化合物（２ a）、化合物（３ a）が好ましい。

【 0 0 3 7 】

エステル交換工程における含フッ素エステル（１）と化合物（２）との反応は、公知の反応条件により実施できる。該反応は、溶媒（以下、「溶媒１」という。）の存在下に実施してもよいが、溶媒１の不存在下に実施するのが、粗液をそのまま次のフッ素化工程に用いることができる理由から特に好ましい。溶媒１を用いる場合には、ジクロロメタン、クロロホルム、トリエチルアミン、またはトリエチルアミンとテトラヒドロフランとの混合溶媒が好ましい。溶媒１の使用量は、含フッ素エステル（１）と化合物（２）の総量に対して５０～５００質量％とするのが好ましい。

【 0 0 3 8 】

含フッ素エステル（１）と化合物（２）との反応では、HFが発生するため、HF捕捉剤としてアルカリ金属フッ化物（NaF、KFが好ましい。）やトリアルキルアミンを反応系中に存在させてもよいが、HF捕捉剤の不存在下にHFを窒素気流に同伴させて反応系外に排出するのが、粗液をそのまま次のフッ素化工

程に用いることができる点から好ましい。アルカリ金属フッ化物を用いる場合の量は、含フッ素エステル（１）に対して１～１０倍モルとするのが好ましい。

【0039】

含フッ素エステル（１）と化合物（２）との反応温度は、通常の場合、－５０℃以上であるのが好ましく、＋１００℃以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。HF捕捉剤の不存在下にHFを窒素気流に同伴させて反応系外に排出する場合には、＋２０℃以上＋１００℃以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力（ゲージ圧、以下同様）は常圧～２MPaが好ましい。

【0040】

エステル交換工程の反応生成物中に含まれる化合物の組成は、反応に消費された化合物量や、化合物の反応性に応じて適宜変化しうる。すなわち、エステル交換工程の反応生成物は、化合物（３）とともに未反応の含フッ素エステル（１）や化合物（２）、中間体として存在しうる含フッ素アシルフルオリド（４）を含む。これらのうち、反応生成物中に化合物（２）が含まれる場合にはこれを除去するのが好ましい。また、反応生成物中の含フッ素アシルフルオリド（４）の存在は、エステル交換工程に続くフッ素化工程において悪影響を及ぼさず、むしろフッ素化工程における液相となりうることから除去しないのが好ましい。なお、含フッ素アシルフルオリド（４）を含むままフッ素化工程を実施した場合には、フッ素化工程の生成物中にも含フッ素アシルフルオリド（４）が存在しうるが、これを存在させたまま後述する連続プロセスを実施した場合には、２サイクル目のエステル交換工程において化合物（２）と含フッ素アシルフルオリド（４）が反応して化合物（３）を生成しうる。また、エステル交換工程の反応粗生成物中に未反応の含フッ素エステル（１）が存在する場合には、含フッ素エステル（１）もフッ素化工程における液相となりうることから除去しないのが好ましい。すなわち、エステル交換工程における反応生成物が、化合物（３）以外に含フッ素アシルフルオリド（４）や含フッ素エステル（１）を含んでいる場合は、これをそのままフッ素化工程において用いることができる。

【0041】

本発明においては、化合物(3)のフッ素含量は30質量%以上であることが好ましい。化合物(3)のフッ素含量が30質量%未満である場合は、フッ素化反応の際の液相への溶解性が不十分になる傾向がある。化合物(3)のフッ素含量は、フッ素化反応の液相の種類に応じて適宜調整することが可能であるが、フッ素含量は30~86質量%がより好ましく、30~76質量%がさらに好ましい。

【0042】

また、化合物(3)の分子量は200~1000であることが好ましい。化合物(3)の分子量が200未満である場合は、化合物(3)の沸点が低くなりフッ素化の過程で化合物(3)が揮発してフッ素化合物の収率が低下する傾向がある。また、分解反応が起こるおそれもある。一方、分子量が1000を超える場合は、液相への溶解性が低下し、また、精製が困難になる傾向がある。

【0043】

上記エステル交換工程で得られた化合物(3)は、フッ素化工程においてフッ素化され、含フッ素エステル(1)が生じる。含フッ素エステル(1)は、化合物(3)が部分的にフッ素化された化合物であってもよいが、フッ素化反応におけるフッ素の導入位置を制御するのが難しいこと、また、本発明の製造方法を後述する連続プロセスとして実施できることから、化合物(3)は含フッ素エステル(1)が完全にフッ素化された化合物であるのが好ましい。またフッ素化工程中に未反応の化合物(3)や部分フッ素化された化合物(3)を含む場合には、これらを含んだまま、連続プロセスを行い化合物(3)のフッ素導入率を増加させることができる。

【0044】

フッ素化工程におけるフッ素化反応は、反応の操作性および収率の点から液相中で実施することが好ましい。該フッ素化反応は、ECF法、コバルトフッ素化法、気相でフッ素と反応させる方法でも実施できるが、反応収率、反応操作の容易さ等の点から液相中でフッ素と反応させる液相フッ素化法が格段に有利な方法である。以下液相フッ素化法について説明する。

【0045】

液相フッ素化法は、化合物(3)が存在する液相中にフッ素ガスを導入することにより実施するのが好ましい。この場合において、フッ素ガスをそのまま用いても、不活性ガスで希釈されたフッ素ガスを用いてもよい。不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガスが好ましく、経済的な理由から窒素ガスが特に好ましい。窒素ガス中のフッ素量は特に限定されず、10vol%以上とすることが効率の点で好ましく、20vol%以上とすることが特に好ましい。

【0046】

液相としては、C-H結合を含まずC-F結合を必須とする溶媒から形成されるのが好ましい。該溶媒(以下、「溶媒2」という。)は、化合物(3)を1質量%以上溶解しうる溶媒、特に5質量%以上溶解しうる溶媒を用いることが好ましい。さらに、溶媒2としては、フッ素化工程の生成物である含フッ素エステル(1)であるのが好ましい。含フッ素エステル(1)を溶媒2として用いた場合には、反応後の後処理が容易である利点がある。含フッ素エステル(1)以外の溶媒を用いる場合には、ペルフルオロアルカン類、ペルフルオロエーテル類、ペルフルオロポリエーテル類、クロロフルオロカーボン類、クロロフルオロポリエーテル類、ペルフルオロアルキルアミン、不活性流体等が挙げられる。溶媒2の量は、化合物(3)に対して、5倍質量以上が好ましく、特に10~100倍質量が好ましい。

【0047】

フッ素化反応の反応方式としては、バッチ方式または連続方式が挙げられる。連続方式としては、以下に示す連続方式1および連続方式2が挙げられるが、反応収率と選択率の点から連続方式2が好ましい。またフッ素ガスは、バッチ方式で実施する場合においても連続方式で実施する場合においても、窒素ガス等の不活性ガスで希釈したものを使用してもよい。なお、以下の説明におけるフッ素ガスは、希釈したフッ素ガスであってもよい。

【0048】

〔連続方式1〕

反応器に化合物(3)と溶媒2とを仕込み攪拌を開始して、所定の反応温度と反応圧力に制御した後、フッ素ガスまたはフッ素ガスと溶媒2とを連続的に供給

しながら反応させる方法。

【0049】

〔連続方式2〕

反応器に溶媒2を仕込み攪拌を開始して、所定の反応温度と反応圧力に制御した後、化合物(3)とフッ素ガスとを所定のモル比で連続的かつ同時に供給する方法。

【0050】

連続方式2において化合物(3)を供給する際には、選択率を向上させ、副生成物量を抑制させることから、溶媒2で希釈した化合物(3)を供給することが好ましい。また、連続方式2において化合物(3)を溶媒で希釈する際には、化合物(3)に対する溶媒2の量を5倍質量以上とすることが好ましく、特に10倍質量以上とすることが好ましい。かかる条件は連続方式2において化合物(3a)を用いる場合も同様である。

【0051】

フッ素化反応に用いるフッ素量は、バッチ方式で反応を実施する場合にも連続方式で実施する場合にも、フッ素化されうる水素原子に対して、フッ素の量が常に過剰当量となるようにフッ素ガスを存在させることが好ましく、特に1.5倍当量以上(すなわち、1.5倍モル以上)となるようにフッ素ガスを使用することが選択率の点から好ましい。

【0052】

フッ素化反応の反応温度は、通常は-60℃以上かつ化合物(3)の沸点以下が好ましく、反応収率、選択率、および工業的実施のしやすさの点から-50℃～+100℃が特に好ましく、-20℃～+50℃が特に好ましい。フッ素化反応の反応圧力は特に限定されず、常圧～2MPaが、反応収率、選択率、工業的な実施のしやすさの観点から特に好ましい。

【0053】

さらに、フッ素化反応を効率的に進行させるためには、反応の後期にC-H結合含有化合物を反応系中に添加したり、紫外線照射を行うことが好ましい。例えば、バッチ方式反応においては、フッ素化反応後期にC-H結合含有化合物を反

応系中に添加するか、もしくは紫外線照射を行うことが好ましく、連続方式反応においては、化合物(3)の導入が終了した時点で、フッ素ガスの供給を続けながらC-H結合含有化合物を供給するか、もしくは紫外線を照射することが好ましい。これにより、反応系中に存在する化合物(3)を効率的にフッ素化でき、反応率を飛躍的に向上させうる。

【0054】

C-H結合含有化合物としては、芳香族炭化水素が好ましく、ベンゼン、トルエン等が特に好ましい。該C-H結合含有化合物の添加量は、化合物(3)中の水素原子に対して0.1～10モル%であることが好ましく、特に0.1～5モル%であることが好ましい。

【0055】

C-H結合含有化合物は、反応系中にフッ素ガスが存在する状態で添加する。さらに、C-H結合含有化合物を加えた場合には、反応系を加圧することが好ましい。加圧時の圧力としては、0.01～5MPaが好ましい。

【0056】

フッ素化工程において、水素原子をフッ素原子に置換する反応がおきた場合には、HFが副生する。副生したHFを除去するには、反応系中にHFの捕捉剤を共存させる、または反応器ガス出口でHF捕捉剤と出口ガスを接触させることが好ましい。該HF捕捉剤としては、前述のものと同様のものが用いられ、NaFが好ましい。

【0057】

反応系中にHF捕捉剤を共存させる場合の量は、化合物(3)中に存在する全水素原子量に対して1～20倍モルが好ましく、1～5倍モルが特に好ましい。反応器ガス出口にHF捕捉剤をおく場合には、(a)冷却器(10℃～室温に保持することが好ましく、特に約20℃に保持することが好ましい。)(b)NaFペレット充填層、および(c)冷却器(-78℃～+10℃に保持することが好ましく、-30℃～0℃に保持することが好ましい)を(a)-(b)-(c)の順に直列に設置することが好ましい。なお、(c)の冷却器からは凝集した液を反応器に戻すための液体返送ラインを設置してもよい。

【0058】

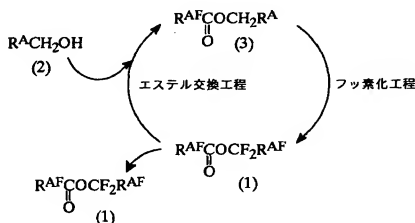
フッ素化工程で得た含フッ素エステル(1)を含む粗生成物は、そのままを目的に応じて用いてもよく、精製して高純度のものにしてもよい。精製方法としては、粗生成物をそのまま常圧または減圧下に蒸留する方法等が挙げられる。

【0059】

本発明の含フッ素エステル(1)の製造方法においては、1モルの含フッ素エステル(1)を用いてエステル交換工程とフッ素化工程を1回行うことにより、最大で2モルの含フッ素エステル(1)を得ることができる。さらに得られた2モルの含フッ素エステル(1)から同様の工程を行うことにより最大で4モルの含フッ素エステル(1)を得ることができる。すなわち、エステル交換工程とフッ素化工程をn回繰り返すことにより、最大で 2^n 倍モルの含フッ素エステル(1)を得ることができる。このように、エステル交換工程とフッ素化工程で得られた含フッ素エステル(1)を用いて目的の量になるまで同工程を繰り返すことにより(連続プロセス)、効率的に含フッ素エステル(1)を量産できる。この場合における化合物(1)～(3)の反応スキームは以下の化学式で表すことができる。

【0060】

【化4】



【0061】

上記反応スキームにおいてエステル交換工程とフッ素化工程を1回実施(すな

わち、連続プロセスを1サイクル実施)して含フッ素エステル(1)を回収してもよく、エステル交換工程およびフッ素化工程を複数回実施した後に、含フッ素エステル(1)を回収してもよい。本発明の生成物である含フッ素エステル(1)はそのまま目的とする用途に用いてもよく、または、他の化合物に変換してもよい。たとえば、含フッ素エステル(1)はエステル分解反応を行うことにより、含フッ素エステル(1)に対して化学量論量的には2倍モルの含フッ素アシルフルオリド(4)を生成させる。

【0062】

本発明の含フッ素エステルの製造方法によれば、国際公開00/56694号公報に記載される方法よりも少ない2工程で含フッ素アシルフルオリド(4)が得られる。また、本発明のエステル交換工程の温度条件は、従来法におけるエステル分解工程の温度条件よりも通常は低温であることも有利な点である。

【0063】

本発明の製造方法における出発物質は、分子の両末端に同一の基(R^{AF})を有する化合物である。この含フッ素エステル(1)は国際公開00/56694号公報に準じた方法により合成するのが好ましい。すなわち、下記含フッ素アシルフルオリド(4)と化合物(2)とを反応させて得られる化合物(3)を液相中でフッ素化して含フッ素エステル(1)を得る工程を実施し、該工程で得られた該化合物(1)を用いるのが好ましい。化合物(2)と含フッ素アシルフルオリド(4)との反応は、溶媒の存在下に実施してもよいが、溶媒の不存在下に実施することが容積効率の点から好ましい。

【0064】

化合物(2)と含フッ素アシルフルオリド(4)との反応ではHFが発生するため、HFの捕捉剤を反応系中に存在させてもよく、または、HFの捕捉剤を使用せずに、HFを窒素気流に同伴させて反応系外に排出してもよい。HFの捕捉剤は前記と同様のものが使用できる。化合物(2)と含フッ素アシルフルオリド(4)との反応温度は、 -50°C 以上が好ましく、 $+100^{\circ}\text{C}$ 以下または溶媒の沸点温度以下が好ましい。また、該反応の反応時間は原料の供給速度と反応に用いる化合物量に応じて適宜変更されうる。反応圧力は常圧 $\sim 2\text{MPa}$ が好ましい

【0065】

化合物(2)と含フッ素アシルフルオリド(4)との反応で生成した化合物(3)を含む粗生成物は、目的に応じて精製を行っても、そのまま、つぎの反応等に用いてもよい。粗生成物が未反応の化合物(2)を含む場合には、フッ素化反応を円滑に進行させる点から、精製して除去することが望ましい。該粗生成物の精製方法としては、粗生成物をそのまま蒸留する方法、粗生成物を希アルカリ水などで処理して分液する方法、粗生成物を適当な有機溶媒で抽出した後に蒸留する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィ等が挙げられる。

【0066】

このようにして化合物(2)と含フッ素アシルフルオリド(4)とから化合物(3)を得た後に、該化合物(3)を液相中でフッ素化して含フッ素エステル(1)を得る。この場合フッ素化反応条件は、上述した含フッ素エステルの製造方法におけるフッ素化工程と同様に実施できる。

【0067】

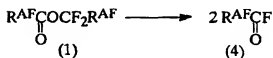
以上説明した本発明の製造方法により得られる含フッ素エステル(1)からはさらに含フッ素アシルフルオリド(4)および含フッ素ビニルエーテル(5a)を製造することが可能である。

【0068】

含フッ素エステル(1)から含フッ素アシルフルオリド(4)を製造する方法としては国際公開00/56694号公報に記載されるエステル結合の分解反応が挙げられる。エステル結合の分解反応は下式に示す反応であり、1モルの含フッ素エステル(1)から理論的に2モルの含フッ素アシルフルオリド(4)を得ることができる。

【0069】

【化5】



【0070】

液相法でエステル結合の分解反応を行う場合には、無溶媒で行っても、溶媒（以下、「溶媒3」という。）の存在下に行ってもよい。溶媒3の具体例としては、ペルフルオロトリアルキルアミン、ペルフルオロデカリンなどの不活性溶媒、クロロフルオロカーボン類等のなかでも高沸点であるクロロトリフルオロエチレンオリゴマーが好ましい。また、溶媒3の量は含フッ素エステル（1）に対して10～1000質量%が好ましい。

【0071】

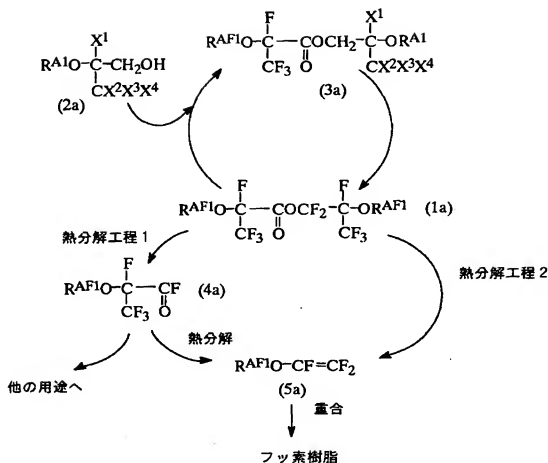
含フッ素エステル（1）である化合物（1a）から含フッ素ビニルエーテル（5a）を製造する方法としては、化合物（1a）から下記化合物（4a）を経由して含フッ素ビニルエーテル（5a）を得る方法（以下、「熱分解工程1」という。）と、化合物（1a）から直接含フッ素ビニルエーテル（5a）を得る方法（以下、「熱分解工程2」という。）とが挙げられる。

【0072】

下記反応スキームに示すように、熱分解工程1は、化合物（1a）のエステル結合を分解させることにより化合物（4a）を得るエステル結合の分解工程と、化合物（4a）を熱分解させる工程とを実施することにより、含フッ素ビニルエーテル（5a）を製造する工程である。一方、熱分解工程2は、化合物（1a）を250℃以上で直接熱分解させることにより含フッ素ビニルエーテル（5a）を得る工程である。

【0073】

【化 6】



【0074】

熱分解工程 1 は、上述した含フッ素エステル (1) のエステル結合の分解の条件と同様の条件で行うことができ、これにより 1 モルの含フッ素エステル (1 a) から理論的には 2 モルの化合物 (4 a) が得られる。さらに化合物 (4 a) を熱分解させる工程は、化合物 (4 a) の気相熱分解反応、化合物 (4 a) とアルカリ金属水酸化物を反応させたカルボン酸アルカリ金属塩の熱分解反応等により行うことができる。

【0075】

化合物 (4 a) の気相熱分解反応における反応温度は、250～400℃であることが好ましく、250～350℃であることがより好ましい。また、上記カルボン酸アルカリ金属塩の熱分解反応における反応温度は、150～350℃であることが好ましく、200～280℃であることがより好ましい。気相熱分解

反応における反応温度が250℃未満である場合やカルボン酸アルカリ金属塩の熱分解反応における反応温度が150℃未満である場合は、含フッ素ビニルエーテル(5a)への変換率が低くなる傾向にあり、気相熱分解反応における反応温度が400℃を超える場合やカルボン酸アルカリ金属塩の熱分解反応における反応温度が350℃を超える場合は、化合物(4a)から得られる熱分解物として、含フッ素ビニルエーテル(5a)以外の熱分解物が増加する傾向にある。

【0076】

化合物(4a)の気相熱分解反応は、連続式反応で行うことが好ましい。連続式反応は、加熱した反応管中に気化させた化合物(4a)を通し、生成した含フッ素ビニルエーテル(5a)を出口ガスとして得て、これを凝縮し、連続的に回収する方法により実施することが好ましい。気相反応で熱分解反応を行う場合には、管型反応器を用いることが好ましい。管型反応器を用いる場合の滞留時間は、空塔基準で0.1秒~10分程度が好ましい。反応圧力は特に限定されない。また、化合物(4a)が高沸点化合物の場合には、減圧下で反応を実施することが好ましい。特に化合物(4a)が低沸点化合物である場合には、生成物の分解が抑制され、かつ反応率が高くなることから、加圧下で反応を実施するのが好ましい。

【0077】

管型反応器を用いて気相熱分解反応を行う場合には、反応を促進させる目的で、反応管中に、ガラス、アルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩を充填することが好ましい。アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、炭酸塩またはフッ化物が好ましい。ガラスとしては、一般的なソーダガラスが挙げられ、特にビーズ状にして流動性を上げたガラスビーズが好ましい。アルカリ金属塩としては、炭酸ナトリウム、フッ化ナトリウム、炭酸カリウム、または炭酸リチウムが挙げられる。アルカリ土類金属の塩としては、炭酸カルシウム、フッ化カルシウムまたは炭酸マグネシウム等が挙げられる。さらに、反応管中にガラス、アルカリ金属塩、またはアルカリ土類金属塩を充填させる場合に、ガラスビーズや、炭酸ナトリウムの軽灰等であって、粒径が100~250 μ m程度であるものを用いると、流動層型の反応形式を採用できることから特に好ましい。

【0078】

気相熱分解反応においては、化合物(4a)の気化を促進する目的で、熱分解反応には直接は関与しない不活性ガスの存在下で反応を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。不活性ガス量は化合物(4a)に対して0.01~50vol%程度が好ましい。不活性ガス量が多すぎると、生成物の回収率が低くなるおそれがあり好ましくない。一方、化合物(4a)の沸点が高い場合には、熱分解を液相反応で行ってもよい。

【0079】

熱分解工程2は、気相熱分解反応または液相熱分解反応により実施可能である。常圧における化合物(1a)の沸点が50℃以上350℃以下であるような場合は、気相熱分解反応を採用することが好ましい。ただし、熱分解温度は、気相、液相のいずれの場合であっても250℃以上とする必要があり、好ましくは250~450℃である。熱分解温度が450℃を越す場合は、熱分解反応の生成物である含フッ素ビニルエーテル(5a)がさらに熱分解を起こし、収率が低下する傾向がある。

【0080】

熱分解工程2を気相反応で行う場合には、化合物(4a)の気相熱分解反応と同様に管型反応器を用いて同様に実施するのが好ましい。化合物(1a)が高沸点化合物である場合は、減圧下で熱分解反応を行うのが好ましく、低沸点化合物である場合は加圧下で熱分解反応を行うのが好ましい。

【0081】

フッ化ビニル基に $\text{R}^{\text{AF1}}\text{O}-$ 基が結合した化合物(5a)は、優れた重合性を有することから、フッ素樹脂原料として有用な化合物である。該化合物(5a)は、これを重合させて、または化合物(5a)と化合物(5a)と重合しうる重合性単量体を共重合させて、有用な重合体を製造できる。

【0082】

化合物(5a)と重合しうる重合性単量体としては、特に限定されず、公知の重合性単量体の中から選択されうる。重合反応の手法も、公知の反応の手法をそ

のまま適用できる。たとえば化合物(5a)がペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)である場合、化合物(5a)と重合しうる重合性単量体としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 等のフルオロエチレン類、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 等のフルオロプロピレン類、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ や $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等のペルフルオロアルキル基の炭素数が4~12の(ペルフルオロアルキル)エチレン類、 $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ や $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 等のカルボキシ基やスルホン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテル類、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン等が挙げられる。重合反応により得た重合体は、フッ素樹脂として有用である。フッ素樹脂は、耐熱性と耐薬品性に優れた性質を有する有用な機能材料である。

【0083】

【実施例】

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、これらによって本発明は限定されない。なお、以下においてガスクロマトグラフィーをGCと、ガスクロマトグラフィー質量分析をGC-MSと記す。

【0084】

(実施例)

【例1】 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (3b)の製造例(エステル交換工程)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ (以下、化合物(2b))という。20.0g、0.17モル)をフラスコに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。ここに、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下、化合物(1b))という。67.4g、0.10モル)を内温が28~35℃となるように保ちながら30分かけて滴下した。滴下終了後、50℃で2時間攪拌し、さらに化合物(1b)(22.5g、0.034モル)を加えた。添加終了後35℃で3時間攪拌して、粗液を90.0g得た。

得られた粗液をGC、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{19}\text{F-NMR}$ により分析した結果、

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
 (以下、「化合物(3b)」という。)の生成が確認された。 $^1\text{H-NMR}$ により算出した化合物(2b)基準の収率は99%であった。

【0085】

【例2】 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (1b)の製造例(フッ素化工程)

例1で得た化合物(3b)(200.0g)を、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (以下、化合物(4b)という。1000.0g)に溶解した。一方、3000mLのニッケル製オートクレーブに、NaF粉末(260.5g)を入れ、化合物(4b)(2000.0g)を加えて攪拌し、 -10°C に冷却した。窒素ガスを1時間吹き込んだ後、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、流速22.59L/時で1時間吹き込み、同じ流速を保って吹き込みながら、前記留分溶液を60時間かけて注入した。

つぎに、窒素ガスで20%に希釈したフッ素ガスを、上記の流速を保ちつつ吹き込みながらベンゼンの化合物(4b)溶液(0.01g/mL)を20ml注入し、オートクレーブの出口バルブを閉め、圧力が0.12MPaになったところでオートクレーブの入口バルブを閉めて、1時間攪拌を続ける操作を行った。

さらに、該操作を -10°C から室温にまで昇温する間に4回、その後室温で5回くり返した。この間に、ベンゼンを合計1.800g、化合物(4b)を合計281.0g注入した。その後、窒素ガスを2時間吹き込み、反応混合物をデカンテーションで取り出した。得られた粗液をエバポレータで濃縮して $^{19}\text{F-NMR}$ で生成物を定量したところ、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCOCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (化合物(1b))を収率69%で含んでいた。粗液の一部をとって減圧蒸留して、化合物(1b)を得た。化合物(1b)の沸点は $46\sim 51^\circ\text{C}/5.2\text{kPa}$ であった。

【0086】

【例3】連続プロセスによる化合物(1b)の製造例

化合物(2b)(75.5g、0.640mol)と、例2で得た化合物(1b)(213.1g、0.321mol)を用いて、例1と同様に反応を行い、化合

物(3b)(収量272.4g、0.634mol)を得た。¹H-NMRにより定量した化合物(3b)の収率は99%であった。次に、該化合物(3b)を例2と同様にフッ素と反応させ、化合物(1b)(収量294.0g、0.44mol)を得た。同様の操作を繰り返して最終的に3000gの化合物(1b)を得た。

【0087】

〔例4〕エステル分解による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (4b)の製造例(液相エステル分解反応)

2L容量の攪拌機付きステンレス製オートクレーブに例2で得た化合物(1b)の粗液を1800g、さらにスプレードライ法で製造したKF粉末(30g)を仕込み、攪拌しながら70℃まで昇温した。所定温度に達したところで反応器に化合物(1b)の粗液を115g/時で連続フィードした。発生するガスは、反応器上部に備え付けた60℃で加温したステンレス製のジャケット付きカラムを通して連続的に抜き出し、ドライアイストラップで捕捉した。捕捉した生成物の重量とGCによる分析から $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ (化合物(4b))が110g/時で生成していた。化合物(4b)の収率は99%であった。

【0088】

〔例5〕化合物(1b)のエステル結合の分解物(4b)の製造例(気相エステル分解反応)

空塔のインコネル600製U字型反応器(内容量200mL)を250℃に保温した塩浴炉中に浸漬した。窒素ガスを1L/時で、および例2で得た化合物(1b)を15g/時で反応器入口より供給した。滞留時間は10~12秒に保持した。反応器出口側にドライアイス/メタノールおよび液体窒素トラップをつけて反応粗ガスを回収した。2時間反応後、トラップから液状サンプル(23g)を回収した。GC-MSにより、化合物(4b)が主生成物であることを確認した。NMR収率は73%であった。

【0089】

〔例6〕気相熱分解工程2による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (5b)の製造

例

ステンレス製カラム（内径20 mm、長さ1 m）と平均粒径160 μ mの Na_2CO_3 粉末を280 g充填した内径45 mm、高さ400 mmのステンレス製流動層反応器を直列に接続して塩浴内に設置し、塩浴内を270℃に温度調節した。反応器には窒素ガスを1520 mL/分で流し、例5で得た化合物（4 b）を定量ポンプを用いて60.2 g/時で1.8時間供給した。反応器出口にはドライアイス/エタノールトラップを設置し、生成物を回収した。化合物（4 b）は検出されず、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ （以下、化合物（5 b）という。）が収率80%で生成していた。生成物の ^{19}F -NMR（564.6 MHz、溶媒 CDCl_3 、基準： CFCl_3 ）のピークは標品のそれと一致した。

【0090】

〔例7〕気相熱分解工程2による $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ （5 b）の製造例

上下に多孔板（ろ過精度0.5 μ m、ステンレス製）を取り付けたステンレス製空筒容器（内径51 mm、長さ400 mm）からなる流動床反応器に Na_2CO_3 粉末を390 gを充填した。 Na_2CO_3 は粒径が100~250 μ mの範囲にあるものを使用した。この反応器を260℃に加熱した溶融塩浴内に設置し、反応器底部より窒素ガスを234 NL/時で8時間流して Na_2CO_3 を脱水処理した。その後、反応器温度を260℃に保ったまま、純度95%の化合物（1 b）粗液を窒素ガスで希釈して反応器底部から連続フィードし、反応器上部から出るガスをドライアイストラップで液化回収した。フィード速度は化合物（1 b）粗液を160 g/時、窒素ガスを205 L/時に調節した。反応開始2時間後の、反応器出口ガスをGCにより分析した結果、化合物（1 b）の転化率は83.2%であり、化合物（5 b）の選択率は95.2%であった。また、化合物（4 b）の選択率は0.8%であった。さらに反応開始3時間後では化合物（1 b）の転化率は96.7%であり、化合物（5 b）の選択率は95.4%であった。また、化合物（4 b）の選択率は1.8%であった。

【0091】

〔例8〕化合物（2 b）と化合物（4 b）とを用いた化合物（1 b）の合成例

化合物 (2 b) (6 2 0 g) を 2 L ハステロイ C 製オートクレーブに入れ、窒素ガスをバブリングさせながら攪拌した。これに対して化合物 (4 b) (1 8 3 0 g) を内温を 2 5 ~ 3 5 °C に保ちながら 8 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに窒素ガスのバブリングを続けて、HF と、過剰の化合物 (4 b) を除き、化合物 (3 b) を 2 2 4 5 g 得た。化合物 (3 b) (1 8 0 0 g) を用いて例 2 と同様にフッ素化反応を行い、化合物 (1 b) を収率 6 9 % で得た。

【 0 0 9 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、より少ない反応工程数で含フッ素エステルを製造できる。また、本発明の方法は反応収率が高くコストを低減できる有効な方法である。また、かかる方法により得た含フッ素エステルを使って、有用な含フッ素アシルフルオリドおよび有用な含フッ素ビニルエーテルを大量に製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少ない工程数で含フッ素エステルを製造する方法を提供する。

【解決手段】 $R^{AF}-COOCF_2-R^{AF}$ と R^A-CH_2OH とのエステル交換反応を行うことにより、 $R^{AF}-COOCH_2-R^A$ を得るエステル交換工程と、これを液相中でフッ素化することにより、 $R^{AF}-COOCF_2-R^{AF}$ を含む反応生成物を得るフッ素化工程とを含むことを特徴とする含フッ素エステルの製造方法。なお、式中、 R^A は 1 価有機基、 R^{AF} は R^A と同一の基、または R^A がフッ素化された 1 価有機基である。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
 【提出日】 平成13年 2月 1日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 8252

【補正をする者】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 岡添 隆

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 渡邊 邦夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 立松 伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 室伏 英伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 佐藤 正邦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 伊藤 昌宏

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 築瀬 互一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 鈴木 泰弘

【その他】 今般、本件に関しまして、旭硝子株式会社の発明者 築瀬互一の氏名を誤記してしまいました。これは、願書作成時の不注意および出願時の照合の不徹底のためです。つきましては、発明者の氏名について補正致しますので、よろしくお願い申し上げます。

【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000044]

1. 変更年月日

1999年12月14日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名

旭硝子株式会社